

28. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

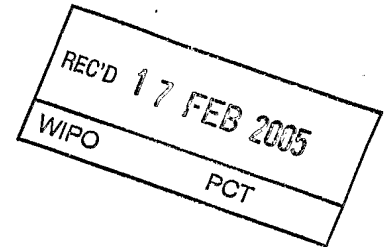
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 4]

出 願 人
Applicant(s): 帝人デュポンフィルム株式会社

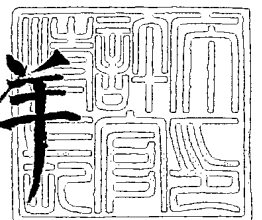


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 5 年 1 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37550
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29C 55/12
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 久保 耕司
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 廣瀬 千晴
【特許出願人】
 【識別番号】 301020226
 【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 135162
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203438

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

波長 370 nm での光線透過率が 3 % 以下かつ 400 nm での光線透過率が 70 % 以上であるポリエステルフィルム、およびその片面に設けられた透明導電層からなり、透明導電層の表面張力が 40 mN/m 以上であることを特徴とする、色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 2】

透明導電層の表面張力が 65 mN/m 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 3】

ポリエステルフィルムが、紫外線吸収剤を含有するポリエステルの 2 軸配向ポリエステルフィルムである請求項 1 または 2 に記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

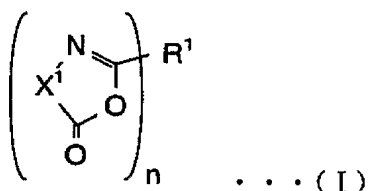
【請求項 4】

ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレンジカルボキシレートフィルムである、請求項 3 に記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 5】

紫外線吸収剤が、下記式 (I)

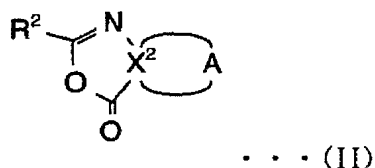
【化 1】



(ここで、 X^1 は、上記式に表わされた X^1 からの 2 本の結合手が 1 位、2 位の位置関係にある、2 価の芳香族残基であり； n は 1、2 又は 3 であり； R^1 は n 価の炭化水素残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、又は R^1 は $n = 2$ のとき直接結合であることができる。)

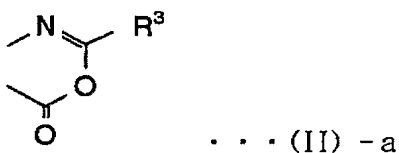
で表わされる環状イミノエステル及び下記式 (II)

【化 2】



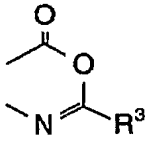
(ここで、A は下記式 (II) - a

【化 3】



で表わされる基であるか又は
下記式 (II) - b

【化 4】



・・・(II) -b

で表わされる基であり； R^2 および R^3 は同一もしくは異なり 1 価の炭化水素残基であり； X^2 は 4 価の芳香族残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい。）
 で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 4 記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 6】

ポリエステルフィルムと透明導電層との間に、層厚みが 10 nm 以上、200 nm 以下の易接層を有する、請求項 1～5 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

易接層と透明導電層との間にハードコート層を有する、請求項 6 に記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 8】

積層フィルムの透明導電層とは反対側の面に反射防止層を有する、請求項 1～7 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれかに記載の積層フィルムの透明導電層ならびにその上に設けられた酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物よりなる多孔質半導体層からなる色素増感型太陽電池用電極。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用積層フィルムおよびそれを用いた色素増感型太陽電池用電極

【技術分野】

【0001】

本発明は色素増感型太陽電池用積層フィルムおよび色素増感型太陽電池用電極に関し、更に詳しくは多孔質半導体層の加工性、およびその密着性を高め、色素増感型太陽電池を作成した際に、長期間太陽光に暴露しても光発電効率を高く維持することのできる色素増感型太陽電池用積層フィルム、それを用いた色素増感型太陽電池用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感型太陽電池は、色素増感半導体微粒子を用いた光電変換素子が提案されて以来（ネイチャー（Nature） 第353巻、第737～740ページ、（1991年））、シリコン系太陽電池に替る新たな太陽電池として注目されている。特に、支持体としてプラスチックフィルムを用いた色素増感型太陽電池は、柔軟化や軽量化が可能であり、数多くの検討がなされてきた。

【0003】

しかしながら、プラスチックフィルムを支持体として用いた場合、透明導電層上への多孔質半導体層の加工が困難であり、透明導電層と多孔質半導体の密着性を確保することが難しく、ガラスを支持体として用いた場合に比べて多くの問題点がある。

【0004】

プラスチックフィルムの中でもポリエステルフィルムは、安価でありながら高透明でかつ耐熱性を有するため、色素増感型太陽電池用の支持体として有用な素材である。しかしながら、ポリエステルフィルム上の透明導電層の表面特性が適当でないと、透明導電層と多孔質半導体層との密着性を確保することは非常に困難となり、光発電性能が低下するという問題がある。

【0005】

また色素増感型太陽電池では、光（特に紫外線）に励起されて活性となる金属酸化物系半導体を電極材料として用いるため、光増感材として吸着させた色素が劣化し、光発電効率が徐々に低下する問題がある。

これに対して、特開2003-217690号公報などでは、紫外線吸収剤を含む樹脂層を塗工により設ける方法が提案されている。

【0006】

【特許文献1】 特開平11-288745号公報

【特許文献2】 特開2001-160426号公報

【特許文献3】 特開2002-50413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、十分な紫外線遮蔽効果を得ようとする、樹脂層の厚みを厚くする必要があり、技術的に艱難であったり不経済であるとともに、紫外線吸収剤の吸収波長が可視光にかかる場合には、光発電効率が低下するという問題がある。

【0008】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、耐久性を有しながら光発電性能の高い色素増感太陽電池を作成することができる、積層ポリエステルフィルムおよび電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち本発明は、波長370nmでの光線透過率が3%以下かつ400nmでの光線透過率が70%以上であるポリエステルフィルム、およびその片面に設けられた透明導電

層からなり、透明導電層の表面張力が 40 mN/m 以上であることを特徴とする、色素増感型太陽電池用積層フィルムである。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔ポリエステルフィルム〕

本発明において、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。

【0011】

かかるポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等を例示することができ、これらの共重合体またはこれと小割合の他樹脂とのブレンドであってもよい。これらのポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートが力学的物性や光学物性等のバランスが良いので好ましい。

【0012】

ポリエステルは、ホモポリマーでも、第三成分を共重合したコポリマーでもよいが、ホモポリマーが好ましい。ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合、コポリマーとしてイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートが最適である。このイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートは、イソフタル酸が 5 mol\% 以下であることが好ましい。ポリエステルにはイソフタル酸以外の共重合成分または共重合アルコール成分が、その特性を損なわない範囲、例えば全酸成分又は全アルコール成分に対して 3 mol\% 以下の割合で、共重合されていてもよい。該共重合酸成分としては、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の如き脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0013】

ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートである場合、主たるジカルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸が用いられ、主たるグリコール成分としてエチレングリコールが用いられる。ナフタレンジカルボン酸としては、たとえば2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸を挙げることができ、これらの中で2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ここで「主たる」とは、本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分において全繰返し単位の少なくとも 90 mol\% 、好ましくは少なくとも 95 mol\% を意味する。

【0014】

コポリマーである場合、コポリマーを構成する共重合成分としては、分子内に2つのエステル形成性官能基を有する化合物を用いることができ、かかる化合物としては例えば、蔞酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の如きジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールの如き2価アルコールを好ましく用いることができる。

【0015】

これらの化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を用いることができる。またこれらの中で好ましくは酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸であり、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、シクロヘキサンジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物である。

【0016】

また、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって末端の水酸基および／またはカルボキシル基の一部または全部を封鎖したものであってよく、極く少量の例えばトリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール等の如き三官能以上のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で共重合したものであってもよい。

【0017】

本発明におけるポリエステルは従来公知の方法で、例えばジカルボン酸とグリコールの反応で直接低重合度ポリエステルを得る方法や、ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとを従来公知のエステル交換触媒である、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、コバルトを含む化合物の一種または二種以上を用いて反応させた後、重合触媒の存在下で重合反応を行う方法で得ることができる。重合触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウムで代表されるようなゲルマニウム化合物、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルカリウム、チタントリスアセチルアセトネートのようなチタン化合物を用いることができる。

【0018】

エステル交換反応を経由して重合を行う場合は、重合反応前にエステル交換触媒を失活させる目的でトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、正リン酸等のリン化合物が通常は添加されるが、リン元素としてのポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート中の含有量が20~100ppmであることがポリエステルの熱安定性の点から好ましい。

【0019】

なお、ポリエステルは、溶融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素などの不活性気流中において更に固相重合を施してもよい。

【0020】

本発明においてポリエステルは、エチレンテレフタレート単位またはエチレン-2, 6-カルボキシレート単位を90モル%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上有するポリエステルが好ましい。

【0021】

ポリエステルの固有粘度は0.40dl/g以上であることが好ましく、0.40~0.90dl/gであることが更に好ましい。固有粘度が0.40dl/g未満では工程切断が多発することがある。また0.9dl/gより高いと溶融粘度が高いため溶融押出しが困難になり、重合時間が長く不経済であり好ましくない。

【0022】

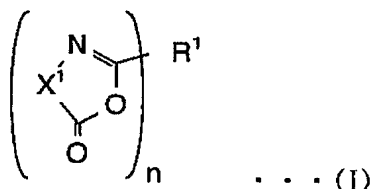
本発明におけるポリエステルフィルムは、実質的に粒子を含有しないことが好ましい。粒子を含有していると高透明性が損なわれたり、表面が粗面化し透明導電層の加工が困難になることがある。

【0023】

本発明におけるポリエステルフィルムを構成するポリエステルには、フィルムにおける波長370nmおよび400nmの光線透過率を調整するために、紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。この紫外線吸収剤は、その種類を特に特定されないが、下記式(I)

【0024】

【化1】

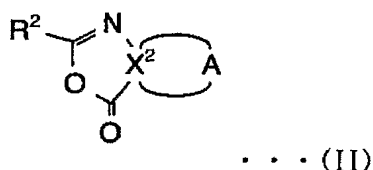


(式中、 X^1 は上記式に表わされた X^1 からの2本の結合手が1位、2位の位置関係にある、2価の芳香族残基であり； n は1、2又は3であり； R^1 は n 価の炭化水素残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、又は R^1 は $n=2$ のとき直接結合であることができる。)

で表わされる環状イミノエステル及び下記式 (II)

【0025】

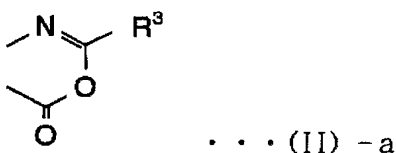
【化2】



(式中、Aは下記式 (II) - a

【0026】

【化3】

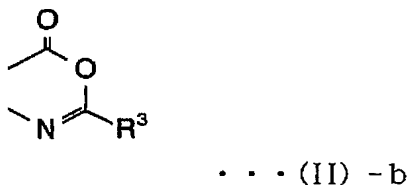


で表わされる基であるか又は

下記式 (II) - b

【0027】

【化4】



で表わされる基であり； R^2 および R^3 は同一もしくは異なり1価の炭化水素残基であり； X^2 は4価の芳香族残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい。)

で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を、未反応の形態で用いるのが好ましい。

【0028】

かかる環状イミノエステルは紫外線吸収剤として公知の化合物であり、例えば特開昭59-12952号公報に記載されている。

【0029】

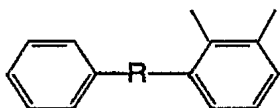
前記一般式 (I) 中、 X^1 は式 (I) に表わされた X^1 からの2本の結合手が1位、2位の位置関係にある2価の芳香族残基であり； n は1、2又は3であり； R^1 は n 価の炭化

水素残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、又は R^1 は $n=2$ のとき直接結合であることができる。

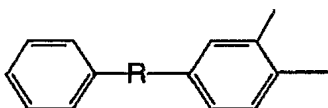
X^1 としては、好ましくは例えば1, 2-フェニレン、1, 2-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、下記式

【0030】

【化5】



... (a) または



... (b)

(式中、Rは-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-CH₂-、-(CH₂)-または-C(CH₃)₂-である。)

で表わされる基を挙げることができる。これらのうち、特に1, 2-フェニレンが好ましい。

【0031】

X^1 について例示した上記芳香族残基は、例えば炭素数1~10のアルキル例えばメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル等；炭素数6~12のアリール例えばフェニル、ナフチル等；炭素数5~12のシクロアルキル例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等；炭素数8~20のアラルキル例えばフェニルエチル等；炭素数1~10のアルコキシ例えばメトキシ、エトキシ、デシルオキシ等；ニトロ；ハロゲン例えば塩素、臭素等；炭素数2~10のアシル例えばアセチル、プロポニル、ベンゾイル、デカノイル等；などの置換基で置換されていてもよい。好ましくは、3-メチル-1, 2-フェニレン、3-クロロ-1, 2-フェニレンを挙げることができる。

【0032】

R^1 は n 価（ただし、 n は1、2又は3である）の炭化水素残基であるか、又は n が2であるときに限り直接結合であることができる。

【0033】

1価の炭化水素残基（ $n=1$ の場合）としては、第一に、例えば炭素数1~10の未置換脂肪族基、炭素数6~12の未置換芳香族基、炭素数5~12の未置換脂環族基が挙げられる。

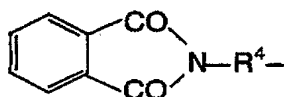
【0034】

炭素数1~10の未置換脂肪族基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル等を、炭素数6~12の未置換芳香族基としては、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル等を；炭素数5~12の未置換脂環族基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

また、上記1価の炭化水素残基としては、第二に、例えば下記式(c)

【0035】

【化6】



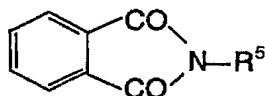
... (c)

(式中、 R^4 は炭素数2~10のアルキレン、フェニレン又はナフチレンである。)

で表わされる基、下記式 (d)

【0036】

【化7】

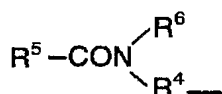


... (d)

(式中、R⁵は炭素数1～10のアルキル基、フェニル基又はナフチル基である。) であらわされる基、下記式 (e)

【0037】

【化8】



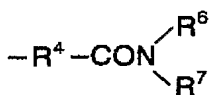
... (e)

(式中、R⁴およびR⁵の定義は上記に同じであり、R⁶は水素原子又はR⁵に定義された基のいずれかである。)

であらわされる基、下記式 (f)

【0038】

【化9】



... (f)

(式中、R⁴およびR⁶の定義は上記に同じであり、R⁷は水素原子又はR⁵に定義された基のいずれかである。)

であらわされる置換された脂肪族残基又は芳香族残基を挙げることができる。

【0039】

また、上記1価の炭化水素残基としては、第三に、上記未置換の芳香族残基が例えば上記X¹を表わす芳香族残基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されているものを挙げることができる。それ故、かかる置換基で置換された場合の例としては、例えばトリル、メチルナフチル、ニトロフェニル、ニトロナフチル、クロロフェニル、ベンゾイルフェニル、アセチルフェニル又はアセチルナフチル等を挙げることができる。

【0040】

1価の炭化水素残基としては、上記式 (c)、(d)、(e) 又は (f) で表わされる基、すなわち置換された脂肪族残基又は芳香族残基、特にそのうち置換された芳香族残基が好ましい。

【0041】

2価の炭化水素残基 (n=2の場合) としては、第一に、例えば2価の、炭素数2～10の未置換の脂肪族残基、炭素数6～12の未置換の芳香族残基、炭素数5～12の未置換の脂環族残基が挙げられる。

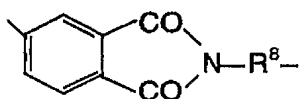
【0042】

2価の炭素数2～10の未置換の脂肪族基としては、例えばエチレン、トリメチレン、テトラメチレン、デカメチレン等を、2価の炭素数6～12の未置換の芳香族残基としては、例えばフェニレン、ナフチレン、P、P' -ビフェニレン等を；2価の炭素数5～12の未置換の脂環族残基としては、例えばシクロペンチレン、シクロヘキシレン等を挙げることができる。

また、上記 2 価の炭化水素残基としては、第二に、例えば下記式 (g)

【0043】

【化10】

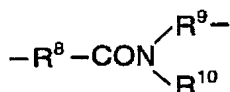


... (g)

(式中、 R^8 は R^4 に定義された基のいずれかである。) で表わされる基、又は下記式 (h)

【0044】

【化11】



... (h)

(式中、 R^8 の定義は上記に同じであり、 R^9 は R^4 に定義された基のいずれかであり、そして R^{10} は R^6 に定義された基のいずれかである。) で表わされる、置換された脂肪族残基又は芳香族残基を挙げることができる。

【0045】

また、上記 2 価の炭化水素残基としては、第三に、上記未置換の 2 価の芳香族残基が、例えば上記 X^1 を表わす芳香族基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されているものを挙げることができる。

【0046】

n が 2 の場合には、 R^1 としては、これらのうち直接結合又は上記第一～第三の群の未置換又は置換された 2 価の芳香族炭化水素残基が好ましく、特に 2 本の結合手が最も離れた位置から出ている第一又は第三の群の未置換又は置換された芳香族炭化水素残基が好ましく、就中 p -フェニレン、 p 、 p' -ビフェニレン又は 2, 6-ナフチレンが好ましい。

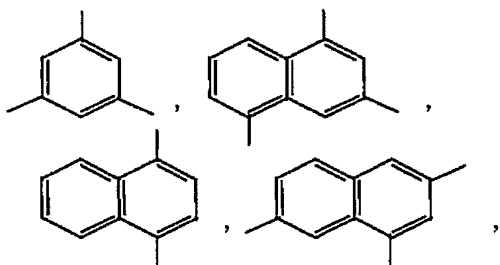
【0047】

3 価の炭化水素残基 ($n=3$ の場合) としては、例えば 3 価の炭素数 6～12 の芳香族残基を挙げることができる。

かかる芳香族残基としては、例えば

【0048】

【化12】



等を挙げることができる。

【0049】

かかる芳香族残基は、上記 1 価の芳香族残基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されていてもよい。

上記一般式 (I) 中、 R^2 および R^3 は同一もしくは異なり 1 価の炭化水素残基であり、

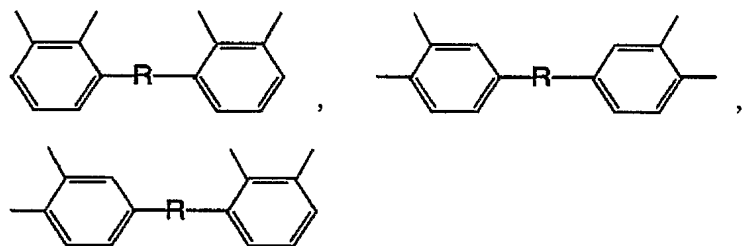
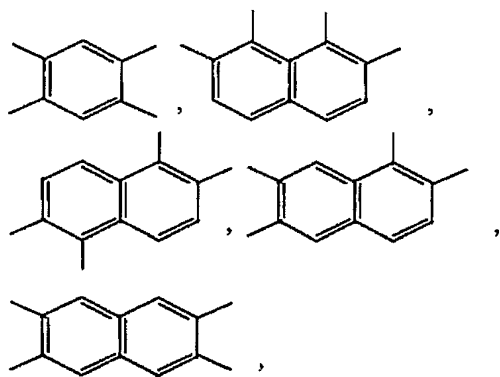
X^2 は 4 価の芳香族炭化水素残基である。

R^2 および R^3 としては、上記式 (I) の説明において、 $n = 1$ の場合の R^1 について例示したと同じ基を例として挙げるができる。

4 価の芳香族炭化水素残基としては、例えば

【0050】

【化13】



(ここで、R の定義は式 (a) に同じ。) で表わされる基を挙げるができる。

【0051】

上記 4 価の芳香族残基は、上記式 (I) の説明において、 R^1 を表わす 1 価の芳香族残基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されていてもよい。

【0052】

本発明において用いられる上記式 (I) および (II) で表わされる環状イミノエステルの具体例としては、例えば下記の化合物を挙げるができる。

【0053】

上記式 (I) の化合物

$n = 1$ の場合の化合物

2-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-ブチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-フェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(1-又は2-ナフチル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-(4-ビフェニル)-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-m-ニトロフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-ベンゾイルフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-o-メトキシフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-シクロヘキシル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、2-p-(又はm-)フタルイミドフェニル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン、N-フェニル-4-(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)フタルイミド、N-ベンゾイル-4-(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)アニリン、N-ベンゾイル-N-メチル-4-(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)アニリン

ン、2-(p-(N-メチルカルボニル)フェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン。

【0054】

n=2の場合の化合物

2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-エチレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-テトラメチレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-デカメチレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(6-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(6-クロロ-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2,6-又は1,5-ナフチレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2-メチル-p-フェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2-ニトロ-p-フェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2-クロロ-p-フェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(1,4-シクロヘキシレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、N-p-(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)フェニル、4-(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)フタルイミド、N-p-(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゾイル、4-(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)アニリン。

【0055】

n=3の場合の化合物

1,3,5-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ベンゼン、1,3,5-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ナフタレン、2,4,6-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)ナフタレン

【0056】

上記式(II)の化合物

2,8-ジメチル-4H,6H-ベンゾ(1,2-d;5,4-d')ビス(1,3)-オキサジン-4,6-ジオン、2,7-ジメチル-4H,9H-ベンゾ(1,2-d;4,5-d')ビス(1,3)-オキサジン-4,9-ジオン、2,8-ジフェニル-4H,8H-ベンゾ(1,2-d;5,4-d')ビス(1,3)-オキサジン-4,6-ジオン、2,7-ジフェニル-4H,9H-ベンゾ(1,2-d;4,5-d')ビス(1,3)-オキサジン-4,6-ジオン、6,6'-ビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-ビス(2-エチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-ビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-メチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-メチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-エチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-エチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-ブチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-ブチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-オキシビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-オキシビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-スルホニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-スルホニルビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-カルボニルビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6,6'-カルボニルビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-メチレンビス(2-メチル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7,7'-メチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベ

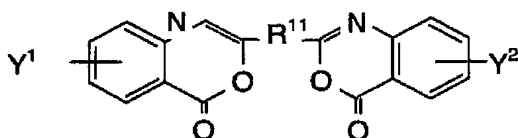
ンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-ビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-エチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-オキシビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-スルホニルビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、7, 7'-カルボニルビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-ビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-メチル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、6, 7'-メチレンビス(2-フェニル-4H, 3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)。

【0057】

上記例示化合物のうち、上記式 (I) の化合物、より好ましくは $n=2$ の場合の上記式 (I) の化合物、特に好ましくは下記式 (I)-1

【0058】

【化14】



... (I) -1

(式中、 R^{11} は2価の芳香族炭化水素残基、 Y^1 、 Y^2 は炭素数1~10のアルキル、炭素数1~3のアルコキシ、ハロゲン、炭素数2~4のアシルである。)

で表わされる化合物が有利に用いられる。

【0059】

式 (I) -1 の化合物としては、就中2, 2'-p-フェニレンビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-メチル-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-p-フェニレンビス(6-クロロ-3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2, 2'-(4, 4'-ジフェニレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)および2, 2'-(2, 6-ナフチレン)ビス(3, 1-ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

【0060】

これら環状イミノエステルの紫外線吸収特性は、例えばその代表的化合物について特開昭59-12952号公報に記載されているので、それを援用する。

【0061】

前記環状イミノエステルは、ポリエステルに対して優れた相溶性を有するが、前記特開昭59-12952号公報や米国特許第4291152号明細書に記載されているように、ポリエステルの末端水酸基と反応する能力を有する。そこで、環状イミノエステルが実質的に未反応な状態で含有されるように、環状イミノエステルとポリエステルとを注意深く混合させることが求められる。ただし、ポリエステルとして、主たる割合の末端基がカルボキシル基であるポリエステルや、末端水酸基が該環状イミノエステルと反応性の無い末端封鎖剤で封鎖されているポリエステルを用いる場合、環状イミノエステルを未反応の状態で含有する組成物を製造するのに特別の注意を払う必要は無い。末端基の主たる割合が水酸基であるポリエステルを用いる場合には、溶融混合の時間は、下記式

【0062】

[数1]

$$\text{Log } t \leq -0.008T + 4.8$$

及び

[数2]

$$T_m < T < 320$$

(式中、 t は溶融混合時間(秒)、 T は溶融混合温度($^{\circ}\text{C}$)及び T_m はポリエステル₁の溶融温度($^{\circ}\text{C}$)である。)

を満足するように、短時間で完了するようにするのが望ましい。この場合、環状イミノエステルとポリエステルとが少しの割合で反応する可能性があるが、この反応によってポリエステルの分子量は大きくなるので、この割合によっては可視光吸収剤によるポリエステルの劣化による分子量低下を防ぐことが可能である。なお、環状イミノエステルがポリエステルと反応した場合、紫外線吸収波長領域が、一般に、未反応の状態の紫外線吸収波長領域より低波長側にずれる傾向を示し、それ故高波長側の紫外線を透過する傾向をもつ。

【0063】

前記環状イミノエステルは、適量を添加する場合、昇華物が殆どないので、製膜でダイ周辺を汚すことが少なく好ましい。

【0064】

前記紫外線吸収剤の添加量は、ポリエステル樹脂の光吸収特性にもよるが、ポリエステル樹脂に対し、0.1～5重量%が好ましく、さらには0.2～3重量%が好ましい。この量が0.1%未満では波長370nmの光線透過率を十分に下げることができないことがあり、一方5重量%を超えると波長400nmの光線透過率が十分に高められない場合があり、好ましくない。

【0065】

前記紫外線吸収剤のポリエステルへの添加方法は特に限定されないが、ポリエステル重合工程、フィルム製膜前の溶融工程でのポリマー中への練込み、二軸延伸フィルムへの含浸、などを挙げることができ、特にポリエステル重合度低下を防止する意味でもフィルム製膜前の溶融工程でのポリマー中への練込みが好ましい。その際、紫外線吸収剤の練込みは、化合物粉体の直接添加法、マスターバッチ法などにより行うことができる。

【0066】

本発明においては、ポリエステルフィルムの波長370nmにおける光線透過率は3%以下、より好ましくは2%以下、波長400nmにおける光線透過率は70%以上、より好ましくは75%以上である。波長370nmにおける光線透過率が3%を超えると紫外線遮蔽効果が不十分となり、色素増感型太陽電池を作成した場合に経時による光発電効率の低下がみられる。一方、波長400nmにおける光線透過率が70%未満であると、光発電に寄与する可視光量が低下するために、十分な光発電効率を得られなくなる。

【0067】

本発明におけるポリエステルフィルムは、200 $^{\circ}\text{C}$ で10分処理した際のフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が好ましくは0.8%以下、さらに好ましくは0.5%以下、特に好ましくは0.3%以下である。熱収縮率の差の絶対値が0.8%を越えると、積層フィルムの透明導電層と多孔質半導体の密着性が悪化し、色素増感型太陽電池を作成した際、十分な光発電性能が得られなくなり好ましくない。なお、フィルムの長手方向の熱収縮率は小さい方がよく、好ましくは0%以上0.5%以下、更に好ましくは0%以上0.3%以下である。

【0068】

本発明においてポリエステルフィルムは、より効率良く光発電を行うために、ヘーズ値が1.5%以下であることが好ましい。さらに好ましいヘーズ値は1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0069】

本発明におけるポリエステルフィルムの3次元中心線平均粗さは、両面共に好ましくは0.0001～0.02 μm 、さらに好ましくは、0.0001～0.015 μm 、さらに好ましくは0.0001～0.010 μm である。特に、少なくとも片面の3次元中心線平均粗さが0.0001～0.005 μm であると、透明導電層の加工がしやすくなるので好ましい。少なくとも片面の最も好ましい表面粗さは、0.0005～0.004 μm である。

【0070】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0071】

次に、本発明におけるポリエステルフィルムの好ましい製造方法について説明する。なおガラス転位温度を T_g と略記する。

【0072】

本発明におけるポリエステルフィルムは、ポリエステルをフィルム状に溶融押出し、キャスティングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で長手方向に1回もしくは2回以上合計の倍率が3倍～6倍になるよう延伸し、その後 $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で幅方向に倍率が3～5倍になるように延伸し、必要に応じて更に $T_{m1} 80^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$ で1～60秒間熱処理を行うことにより得ることができる。ポリエステルフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差、および長手方向の熱収縮を小さくするためには、特開平57-57628号公報に示されるような、熱処理工程で縦方向に収縮せしめる方法や、特開平1-275031号公報に示されるような、フィルムを懸垂状態で弛緩熱処理する方法などを用いることができる。

【0073】

[透明導電膜]

本発明において、ポリエステルフィルム上に形成する透明導電層としては、通常、導電性の金属酸化物（フッ素ドープ酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、金属の薄膜（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウムなど）、炭素材料などが用いられる。この導電層は2種以上を積層したり、複合化させたものでも良い。この中でITOは、光線透過率が高く低抵抗であるため、特に好ましい。表面抵抗の範囲は $100 \Omega/\square$ 以下が好ましく、更に好ましくは $40 \Omega/\square$ 以下である。

【0074】

透明導電層の厚みは好ましくは $100 \sim 500 \text{nm}$ である。これより薄いと十分に表面抵抗値を低くすることができず、厚いと光線透過率が低下するとともに、透明導電層がわれやすくなり、好ましくない。

【0075】

本発明における透明導電層の表面張力は 40mN/m 以上、好ましくは 65mN/m 以上である。表面張力が 40mN/m 未満であると、透明導電層と多孔質半導体の密着性が劣る。表面張力が 65mN/m 以上であると、溶媒の主成分が水である水性塗液の塗布による多孔質半導体層の形成が容易になり好ましい。透明導電層の表面張力は、完全水系塗剤の塗布が容易となる 75mN/m 程度が実用上の上限となる。

【0076】

上記の表面張力を達成するための手段としては、例えば（1）透明導電性薄膜を酸性もしくはアルカリ性溶液で表面を活性化する方法、（2）紫外線や電子線を薄膜表面に照射して活性化する方法、（3）コロナ処理やプラズマ処理を施して活性化する方法、を用いることができる。この中でプラズマ処理により表面を活性化する方法は、高い表面張力が得られるため、特に好ましい。

【0077】

[易接着層]

また、ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性を向上させるために、ポリエステルフィルムと透明導電層の間に易接着層を設けることが好ましい。易接着層の厚みは 10nm 以上、 200nm 以下であることが好ましく、 20nm 以上、 150nm 以下であることがより好ましい。易接着層の厚みが 10nm 未満であると密着性を向上させる効果が乏しく、 200nm を超えると易接着層の凝集破壊が発生しやすくなり密着性が低下することがある。

【0078】

易接着層を設ける方法としては、ポリエステルフィルムの製造過程で塗工により設ける方法が好ましく、さらには配向結晶化が完了する前のポリエステルフィルムに塗布するの

が好ましい。ここで、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムとは、未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向の何れか一方に配向せしめた一軸配向フィルム、さらには縦方向および横方向の二方向に低倍率延伸配向せしめたもの（最終的に縦方向または横方向に再延伸せしめて配向結晶化を完了せしめる前の二軸延伸フィルム）等を含むものである。なかでも、未延伸フィルムまたは一方向に配向せしめた一軸延伸フィルムに、上記組成物の水性塗液を塗布し、そのまま縦延伸および／または横延伸と熱固定とを施すのが好ましい。

【0079】

易接着層の構成材としては、ポリエステルフィルムと透明導電層の双方に優れた接着性を示すもので、具体的にはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリル樹脂、シリコンアクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリシロキサン樹脂などが例示できる。これらの樹脂は単独、または2種以上の混合物として用いることができる。

【0080】

[ハードコート]

ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性、特に密着の耐久性を向上させるために、易接着層と透明導電層との間にハードコート層を設けてもよい。ハードコート層を設ける方法は、易接着層を設けたポリエステルフィルム上に塗工する方法が好ましい。ハードコート層の構成材としては、易接着層および透明導電層の双方に優れた密着性を示すものであればよく、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、UV硬化系樹脂、エポキシ系樹脂等の樹脂成分やこれらとアルミナ、シリカ、マイカ等の無機粒子の混合物などが例示できる。ハードコート層の厚みは0.01~20 μm であることが好ましく、特に1~10 μm であることが好ましい。

【0081】

[反射防止層]

本発明の積層フィルムには、光線透過率を上げて光発電効率を高めることを目的として、透明導電層とは反対側の面に反射防止層を設けることができる。該反射防止層には、ポリエステルフィルムの屈折率とは異なる屈折率を有する素材を単層もしくは2層以上に積層形成する方法が好ましく採用される。単層構造の場合は、基材フィルムよりも小さな屈折率を有する素材を使用するのがよく、また2層以上の多層構造とする場合は、積層フィルムと隣接する層はポリエステルフィルムよりも大きな屈折率を有する素材とし、その上に積層される層には、これよりも小さな屈折率を有する素材を選択することが好ましい。

【0082】

この様な反射防止処理層を構成する素材としては、有機材料、無機材料の如何を問わず上記屈折率の関係を満足するものであればよいが、好ましい例としては、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 SiO_2 、 ThF_4 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 In_2O_3 などの誘電体が挙げられる。

【0083】

上記反射防止処理層を積層する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などのドライコーティング法でも、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式などのウェットコーティング法でも構わない。更に上記反射防止処理層の積層に先立って、コロナ放電処理、プラズマ処理、スパッタエッチング処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、プライマ処理、易接着処理などの公知の前処理を施してもよい。

【0084】

[電極]

本発明における色素増感型太陽電池用電極は、該積層フィルムの透明導電層の上に多孔質半導体層を積層して形成する。多孔質半導体層を構成する半導体の材料としては、n型半導体である酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)であり、これらの半導体の複数を複合させた半導体材料も用いることができる。

【0085】

多孔質半導体層は半導体の超微粒子が焼結又は融着した構造を有し、その粒径は、一次

粒子の平均粒径で5～100 nm、特に5～50 nmのものが好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300 nm程度の半導体粒子を混合することもできる。

【0086】

多孔質半導体層を構成する超微粒子は、例えば公知のゾルーゲル法や気相熱分解法（2001年技術教育出版社発行、柳田祥三監修、「色素増感太陽電池の基礎と応用」又は1995年技術情報協会発行、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」参照）によって調製することができる。

【0087】

多孔質半導体層の形成方法に特に限定はないが、例えば塗布法、すなわち多孔質半導体を含む分散液を積層フィルムの透明導電層の上に塗布し、加熱乾燥することによって多孔質層を支持体上に固定化するのが好ましい。この際、半導体微粒子の分散液を調整するには、前述のゾルーゲル法の他に、溶媒中で微粒子を化学反応の共沈生成物として析出させる方法、超音波照射や機械的粉碎によって超微粒子に粉碎して分散する方法などを用いることができる。

【0088】

分散媒としては、水又は各種の有機溶媒を用い、分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸又はキレート剤などを分散助剤として少量加えて、支持体上へ塗布し、製膜する。この塗布は、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法など、これまで塗布加工に際し慣用されている任意の方法を用いて行うことができる。また汎用機によるスピン法やスプレー法も用いることができる。凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷のような湿式印刷を用いて塗布してもよい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0089】

塗設した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のために、170℃以上、250℃以下、好ましくは180℃以上、230℃以下、更に好ましくは190℃以上、220℃以下で加熱処理を施すことが好ましい。170℃以上、250℃以下で加熱処理を行うことで、ポリエステルフィルム支持体の加熱による変形を防ぎながら多孔質半導体層の抵抗上昇を小さくすることができる。また更に、半導体微粒子に対して該微粒子が強く吸収する紫外光などを照射したり、マイクロ波を照射して微粒子層を加熱することにより、微粒子の間の物理的接合を強める処理を行うこともできる。

【0090】

多孔質半導体層の形成には、電着によって粒子の薄膜を担持する方法も用いることができる。すなわち、半導体微粒子を適当な低伝導度の溶媒、例えば純水、アルコールやアセトニトリル、THFなどの極性有機溶媒、ヘキサン、クロロホルムなどの非極性有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に添加し、凝集のないよう均一に分散し、電着すべき導電性樹脂シート電極と対極とを一定の間隔で平行に対向させ、この間隙に上記の分散液を注入し、両電極間に直流電圧を印加する。このようにして、分散液の濃度と電極間隔を選択することにより、基板電極に一定かつ均一な厚みの電着膜である多孔質半導体層が形成される。

【0091】

多孔質半導体層の厚さとしては1～30 μm 、好ましくは2～10 μm の範囲で選ばれる。透明度を高める目的では2～6 μm が好ましい。塗布量としては半導体微粒子の支持体1 m^2 当り0.5～5 g/m^2 、特に5～10 g/m^2 が好ましい。

【0092】

なお、多孔質半導体を担持する透明導電層が対極と電気的に短絡することを防止するなどの目的のため、予め透明導電層の上に下塗り層を設けておくこともできる。この下塗り

層としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、特に TiO_2 が好ましい。この下塗り層は、例えば *Electrochim*、*Acta* 40、643～652 (1995) に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法などにより設けることができる。この下塗り層の好ましい膜厚は 5～1000 nm 以下、特に 10～500 nm である。

【0093】

〔色素増感太陽電池の作成〕

本発明の電極を用いて色素増感型太陽電池を作成するには、公知の方法を用いることができる。例えば次のような方法により作成することができる。

(1) 本発明の電極の多孔質半導体層に色素を吸着させる。ルテニウムビピリジン系錯体 (ルテニウム錯体) に代表される有機金属錯体色素、シアニン系色素、クマリン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素など、可視光領域および赤外光領域の光を吸収する特性を有する色素を、アルコールやトルエンなどの溶媒に溶解させて色素溶液を作成し、多孔質半導体層を浸漬するか、多孔質半導体層に噴霧または塗布する。(電極A)

(2) 対極としては、本発明の積層フィルムの透明導電層側に、薄い白金層をスパッタ法により形成したものをを用いる。(電極B)

(3) 上記電極Aと電極Bを、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型スペーサー (厚さ $20\mu\text{m}$) を挿入して重ね合わせ、スペーサー部を 120°C に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。

(4) シートのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注入用の小孔を通して、ヨウ化リチウムとヨウ素 (モル比 3 : 2) ならびにスペーサーとして平均粒径 $20\mu\text{m}$ のナイロンビーズを 3 重量% 含む電解質水溶液を注入する。内部の脱気を十分に行い、最終的に小孔をエポキシ樹脂接着剤で封じる。

【発明の効果】

【0094】

本発明によれば、多孔質半導体層の加工性、およびその密着性を高め、色素増感型太陽電池を作成した際に、長期間太陽光に暴露しても光発電効率を高く維持できる、色素増感型太陽電池用積層フィルムおよび電極を得ることができる。

【実施例】

【0095】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、例中の各特性値は、下記の方法により測定した。

(1) 固有粘度

固有粘度 ($[\eta]$ dl/g) は、 35°C の α -クロロフェノール溶液で測定した。

(2) フィルム厚み

マイクロメーター (アンリツ (株) 製の K-402B 型) を用いて、フィルムの連続製膜方向および幅方向に各々 10 cm 間隔で測定を行い、全部で 300ヶ所のフィルム厚みを測定した。得られた 300ヶ所のフィルム厚みの平均値を算出してフィルム厚みとした。

(3) 光線透過率

(株) 島津製作所製分光光度計 MPC 3100 を用い、波長 370 nm および 400 nm の光線透過率を測定した。

(4) ヘーズ値

JIS K 6714-1958 に準じて、日本電色工業社製ヘーズ測定器 (NDH-20) を使用して全光線透過率 T_t (%) と散乱光線透過率 T_d (%) とを測定し、以下の式よりヘーズ (%) を算出した。

$$\text{ヘーズ値 (\%)} = (T_d / T_t) \times 100$$

【0096】

(5) 熱収縮率

200°C に温度設定されたオープンの中に無緊張状態で 10 分間フィルムを保持し、フィルム長手方向 (MD) および幅方向 (TD) について各々の加熱処理前後での寸法変化

を熱収縮率として下式により算出し、長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率}\% = ((L_0 - L) / L_0) \times 100$$

ただし、 L_0 : 熱処理前の標点間距離、 L : 熱処理後の標点間距離

(6) 塗布層の厚み

フィルムの小片をエポキシ樹脂 (リファインテック (株) 製エポマウント) 中に包埋し、Reichert-Jung社製Microtome2050を用いて包埋樹脂ごと50nm厚さにスライスし、透過型電子顕微鏡 (LEM-2000) にて加速電圧100KV、倍率10万倍にて観察し、塗膜層の厚みを測定した。

(7) 表面抵抗値

4 探針式表面抵抗率測定装置 [三菱化学 (株) 製、ロレスタGP] を用いて任意の5点を測定し、その平均値を代表値として用いた。

【0097】

(8) 表面張力

表面張力が既知である水、およびヨウ化メチレンの透明導電性薄膜に対する接触角: θ_w 、 θ_y を接触角計 (協和界面科学社製「CA-X型」) を使用し、25℃、50%RHの条件で測定した。これらの測定値を用い、以下の様にして透明導電性薄膜の表面張力 γ_s を算出した。

透明導電性薄膜の表面張力 γ_s は、分散性成分 γ_{sd} と極性成分 γ_{sp} との和である。即ち、

$$\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp} \quad (\text{式1})$$

また、Youngの式より、

$$\gamma_s = \gamma_{sw} + \gamma_w \cdot \cos \theta_w \quad (\text{式2})$$

$$\gamma_s = \gamma_{sy} + \gamma_y \cdot \cos \theta_y \quad (\text{式3})$$

ここで、 γ_{sw} は透明導電性薄膜と水との間に働く張力、 γ_{sy} は透明導電性薄膜とヨウ化メチレンとの間に働く張力、 γ_w は水の表面張力、 γ_y はヨウ化メチレンの表面張力である。

また、Fowkesの式より、

$$\gamma_{sw} = \gamma_s + \gamma_w - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{wd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{wp})^{1/2} \quad (\text{式4})$$

$$\gamma_{sy} = \gamma_s + \gamma_y - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{yd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{yp})^{1/2} \quad (\text{式5})$$

である。ここで、 γ_{wd} は水の表面張力の分散性成分、 γ_{wp} は水の表面張力の極性成分、 γ_{yd} はヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分、 γ_{yp} はヨウ化メチレンの表面張力の極性成分である。

式1~5の連立方程式を解くことにより、透明導電性薄膜の表面張力 $\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp}$ を算出できる。この時、水の表面張力 (γ_w): 72.8mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力 (γ_y): 50.5mN/m、水の表面張力の分散性成分 (γ_{wd}): 21.8mN/m、水の表面張力の極性成分 (γ_{wp}): 51.0mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分 (γ_{yd}): 49.5mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の極性成分 (γ_{yp}): 1.3mN/mを用いた。

【0098】

(9) 多孔質半導体層の密着性

多孔質半導体層表面にガーゼを50g/cm²の加重で5往復し、剥離の程度を目指にて評価した。剥離が見られないものを○、部分的に剥離が見られるものを△、完全に剥離したものを×とした。

(10) I-V特性 (光電流-電圧特性)

25mm² 大の色素増感型太陽電池を形成し、下記の方法で光発電効率を算出した。500Wのキセノンランプ (ウシオ電気社製) に太陽光シミュレーション用補正フィルター (オリエール社製AM1.5Global) を装着し、上記の光発電装置に対し、入射光強度が100mW/cm² の模擬太陽光を、水平面に対する入射角度を様々変えて照射した。システムは屋内、気温18℃、湿度50%の雰囲気中に静置した。電流電圧測定装置 (

ケースレー製ソースメジャーユニット238型)を用いて、システムに印加するDC電圧を10mV/秒の定速でスキャンし、素子の出力する光電流を計測することにより、光電流-電圧特性を測定し、光発電効率を算出した。

(11) 耐候促進試験

サンシャインウェザーメーター(スガ試験機(株)性、WEL-SUN-HCL型)を使用し、JIS-K-6783に準じて、1000時間照射することにより曝露促進試験を行った。

【0099】

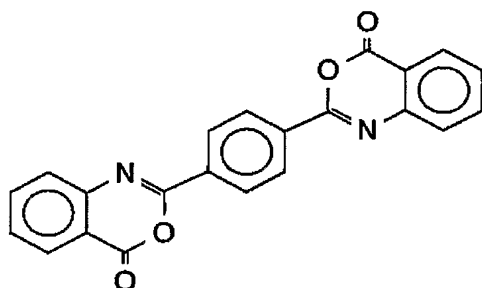
[実施例1]

<ポリエステルフィルムの作成>

下記式(A)に示す紫外線吸収剤を1重量%含有するポリエチレンテレフタレート(固有粘度:0.65)を20℃に維持した回転冷却ドラム上に熔融押出しして未延伸フィルムとした。

【0100】

【化15】



..... (A)

【0101】

次いで縦方向に100℃で3.4倍に延伸した後、その両面に下記の塗剤Aをロールコーターで均一に塗布した。

次いで、この塗布フィルムを引き続いて95℃で乾燥し、横方向に120℃で3.7倍に延伸し、220℃で幅方向に3%収縮させ熱固定し、厚さ125μmのポリエステルフィルムを得た。なお、塗膜の厚さは0.08μmであった。

フィルムの波長370nmでの光線透過率は0.5%、400nmでの光線透過率は83.9%であった。

【0102】

<塗剤A>

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル48部、イソフタル酸ジメチル14部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル4部、エチレングリコール31部、ジエチレングリコール2部を反応器に仕込み、これにテトラブトキシチタン0.05部を添加して窒素雰囲気下で温度を230℃にコントロールして加熱し、生成するメタノールを留去させてエステル交換反応を行った。次いで反応系の温度を徐々に255℃まで上昇させ系内を1mmHgの減圧にして重縮合反応を行い、ポリエステルを得た。このポリエステル25部をテトラヒドロフラン75部に溶解させ、得られた溶液に10000回転/分の高速攪拌下で水75部を滴下して乳白色の分散体を得、次いでこの分散体を20mmHgの減圧下で蒸留し、テトラヒドロフランを留去し、固形分が25重量%のポリエステルの水分散体を得た。

【0103】

次に、四つ口フラスコに、界面活性剤としてラウリルスルホン酸ナトリウム3部、およびイオン交換水181部を仕込んで窒素気流中で60℃まで昇温させ、次いで重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5部、亜硝酸水素ナトリウム0.2部を添加し、更にモノマー類である、メタクリル酸メチル30.1部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン

21. 9部、ポリエチレンオキシド ($n=10$) メタクリル酸39. 4部、アクリルアミド8. 6部の混合物を3時間にわたり、液温が60~70℃になるよう調整しながら滴下した。滴下終了後も同温度範囲に2時間保持しつつ、攪拌下に反応を継続させ、次いで冷却して固形分が35%重量のアクリルの水分散体を得た。

【0104】

一方で、シリカフィラー (平均粒径: 100 nm) (日産化学株式会社製 商品名スノーテックスZL) を0. 2重量%、濡れ剤として、ポリオキシエチレン ($n=7$) ラウリルエーテル (三洋化成株式会社製 商品名ナロアクティールN-70) の0. 3重量%添加した水溶液を作成した。

【0105】

上記のポリエステルの水分散体10重量部、アクリルの水分散体5重量部と水溶液85重量部を混合して、塗剤Aを作成した。

【0106】

<ハードコート>

得られたポリエステルフィルムを用い、この易接層側にUV硬化性ハードコート剤 (JSR製 デソライトR7501) を厚さ約5 μm になるよう塗布し、UV硬化させてハードコート層を形成した。

【0107】

<透明導電層形成>

ハードコート層が形成された片面に、ITOターゲット (錫濃度は二酸化錫換算で10重量%)を用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、膜厚400 nmのITOからなる透明導電層を形成した。透明導電層のスパッタリング法による形成は、プラズマの放電前にチャンバー内を 5×10^{-4} Paまで排気した後、チャンバー内にアルゴンと酸素の混合ガス (酸素濃度は0. 5体積%)を導入して圧力を0. 3 Paとし、ITOターゲットに1000 W印加して行った。透明導電層の表面抵抗値は $15 \Omega/\square$ であった。

【0108】

次いで、常圧プラズマ表面処理装置 (積水化学工業製APT03-L) を用いて、窒素気流下 (60 L/分)、1 m/分にて透明導電層表面にプラズマ処理を施した。このとき、表面抵抗値 $16 \Omega/\square$ 、表面張力は70. 5 mN/mであった。

【0109】

<反射防止層>

積層フィルムの透明導電層を形成した面とは反対側の面に、厚さ80 nmで屈折率1. 75の TiO_x 層、その上に厚さ70 nmで屈折率2. 1の TiO_2 層、更にその上に厚さ95 nmで屈折率1. 45の SiO_2 を、夫々高周波スパッタリング法によって製膜し、反射防止処理層とした。各静電体薄膜を製膜するに際し、いずれも真空度は 5×10^{-4} Torrとし、ガスとしてAr: 55 sccm、 O_2 : 5 sccmを流した。また、基板は製膜行程中、加熱もしくは冷却をすることなく室温のままとした。

【0110】

<多孔質半導体層形成>

積層フィルムの透明導電層の上に、市販されている低温形成型多孔質二酸化チタン層形成用ペースト (昭和電工製SP-200) をバーコーターにて塗布し、大気中160℃で30分間の熱処理を行って厚み4 μm になるように多孔質二酸化チタン層を形成し、色素増感型太陽電池の電極を作成した。密着性の評価を行ったところ、剥離はまったく見られず評価は○であった。

【0111】

<色素増感型太陽電池の作成>

この電極をルテニウム錯体 (Ru535bisTBA 、Solaronix製) の300 μM エタノール溶液中に24時間浸漬し、光作用電極表面にルテニウム錯体を吸着させた。また、前記の積層フィルムの透明導電層上にスパッタリング法によりPt膜を堆積して対向電極を作成した。電極と対向電極を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型

スペーサー（厚さ $20\mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせ、スペーサー部を 120°C に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。電解質溶液（ 0.5M のヨウ化リチウムと 0.05M のヨウ素と 0.5M の *tert*-ブチルピリジン、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のナイロンビーズ 3 重量% を含む 3-メトキシプロピオニトリル溶液）を注入した後、エポキシ系接着剤でシールした。

【0112】

完成した色素増感型太陽電池の $I-V$ 測定（有効面積 25mm^2 ）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、 0.68V 、 $5.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 0.69 であり、その結果、光発電効率は 2.7% であった。

【0113】

次に耐侯性試験を行い、 $I-V$ 測定を行った。開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、 0.69V 、 $5.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 0.67 であり、その結果、光発電効率は 2.4% であり、光発電効率の低下は非常に小さいものであった。

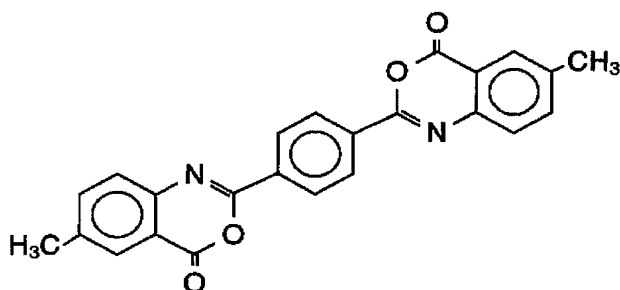
【0114】

〔実施例 2〕

下記式 (B) に示す紫外線吸収剤を 2 重量% 含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレート（固有粘度： 0.61 ）を 60°C に維持した回転冷却ドラム上に熔融押出しして未延伸フィルムとした。

【0115】

【化 16】



... (B)

【0116】

次いで縦方向に 140°C で 3.3 倍に延伸した後、その両面に前記の塗剤 A をロールコーターで均一に塗布した。

次いで、この塗布フィルムを引き続いて 120°C で乾燥し、横方向に 145°C で 3.5 倍に延伸し、 240°C で幅方向に 2% 収縮させ熱固定し、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。なお、塗膜の厚さは $0.08\mu\text{m}$ であった。

フィルムの波長 370nm での光線透過率は 0.5% 、 400nm での光線透過率は 83.9% であった。

【0117】

実施例 1 と同様に、ハードコート層、透明導電層を設けた。透明導電層表面の表面抵抗値は $18\Omega/\square$ であった。次いで実施例 1 で用いた常圧プラズマ表面処理装置を用いて、酸素 5%、窒素 95% の混合気体気流下（ $60\text{L}/\text{分}$ ）、 $1\text{m}/\text{分}$ の速度で、透明導電層表面にプラズマ処理を行った。このとき、表面抵抗値は $18\Omega/\square$ 、表面張力は $66.2\text{mN}/\text{m}$ であった。

【0118】

更に実施例 1 と同様に、反射防止層、多孔質半導体層を形成し、電極を作成した。多孔質半導体層の密着性評価を行ったところ、剥離はまったく見られず、評価は \bigcirc であった。

この電極を用いて、実施例 1 と同様に色素増感型太陽電池を作成し、 $I-V$ 測定（有効面積 25mm^2 ）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、 0.65V 、 $5.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 0.70 であり、その結果、光発電効率は 2.5% であった。

【0119】

次に耐候性試験を行い、I-V測定を行った。開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.64 V、5.2 mA/cm²、0.69であり、その結果、光発電効率は2.3%であり、光発電効率の低下は非常に小さいものであった。

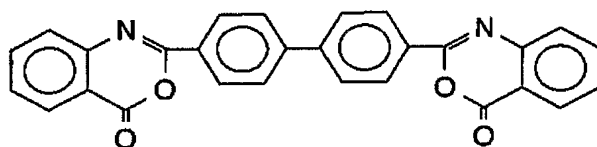
【0120】

[実施例3]

ポリエチレンテレフタレートに含有させる紫外線吸収剤を下記式(C)に示す化合物に変更する他は、実施例1と同様にポリエステルフィルムを作成した。

【0121】

【化17】



... (C)

【0122】

フィルムの波長370 nmでの光線透過率は0.3%、400 nmでの光線透過率は81.2%であった。

【0123】

実施例1と同様に、ハードコート層、透明導電層を設けた。透明導電層表面の表面抵抗値は20 Ω/□であった。次いで実施例1で用いた常圧プラズマ表面処理装置を用いて、酸素30%、窒素70%の混合気体気流下(60 L/分)、1 m/分の速度で、透明導電層表面にプラズマ処理を行った。このとき、表面抵抗値は21 Ω/□、表面張力は43.2 mN/mであった。

【0124】

更に実施例1と同様に、反射防止層、多孔質半導体層を形成し、電極を作成した。多孔質半導体層の密着性評価を行ったところ、剥離はまったく見られず、評価は○であった。

この電極を用いて、実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作成し、I-V測定(有効面積25 mm²)を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.66 V、5.0 mA/cm²、0.65であり、その結果、光発電効率は2.1%であった。

【0125】

次に耐候性試験を行い、I-V測定を行った。開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.66 V、4.7 mA/cm²、0.63であり、その結果、光発電効率は2.0%であり、光発電効率の低下は非常に小さいものであった。

【0126】

[比較例1]

ポリエチレンテレフタレートに紫外線吸収剤を入れない他は、実施例1と同様に色素増感型太陽電池用電極を作成した。なお、ポリエステルフィルムの波長370 nmでの光線透過率は84.6%、400 nmでの光線透過率は87.7%であった。この電極を用いて実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作成し、I-V測定(有効面積25 mm²)を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.69 V、6.2 mA/cm²、0.68であり、その結果、光発電効率は2.9%であった。

【0127】

次に耐候性試験を行い、I-V測定を行った。開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.63 V、2.2 mA/cm²、0.58であり、その結果、光発電効率は0.8%であり、光発電効率の低下が顕著であった。

【0128】

[比較例 2]

ポリエチレンテレフタレートに含有させる紫外線吸収剤を6重量%とする他は、実施例1と同様に色素増感型太陽電池用電極を作成した。なお、ポリエステルフィルムの波長370nmでの光線透過率は0.1%、400nmでの光線透過率は66.2%であった。この電極を用いて実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作成し、I-V測定（有効面積 25mm^2 ）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.62V、 $4.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.64であり、その結果、光発電効率は1.6%と低いものであった。

【0129】

[比較例 3]

実施例1において、プラズマ処理をかけるときに用いるガスの、窒素と酸素の割合を50%：50%とし、積層フィルムを作成した。プラズマ処理後の表面張力は37.8mN/mであった。この積層フィルムに、実施例1同様、多孔質半導体層を形成して電極を作成した。多孔質半導体層の密着性評価を行ったところ、部分的に剥離が観察され、評価は△であった。

【0130】

この電極を用いて実施例1と同様に色素増感型太陽電池を作成し、I-V測定（有効面積 25mm^2 ）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.58V、 $4.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.59であり、その結果、光発電効率は1.4%と低いものであった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、耐久性を有しながら光発電性能の高い色素増感太陽電池を作成することができる、積層ポリエステルフィルムおよび電極を提供する。

【解決手段】 波長 3 7 0 n m での光線透過率が 3 % 以下、4 0 0 n m での光線透過率が 7 0 % 以上であるポリエステルフィルムの片面に透明導電層を有し、該透明導電層の表面張力が 4 0 m N / m 以上であることを特徴とする、色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 8 7 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 0 2 2 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目 1 番 1 号

氏 名

帝人デュポンフィルム株式会社